

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (uspto)**

61

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

A 41 h, 43/0001

A 41 c

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

3 d, 43/0001

3 a2, 3/10

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1922 803

Aktenzeichen: P 19 22 803.6

Anmeldetag: 5. Mai 1969

Offenlegungstag: 5. Februar 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

7. Mai 1968

7. Mai 1968

33

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen.

727325

727327

54

Bezeichnung:

Maßhaltige Gegenstände aus Textilfäden  
und Verfahren zu ihrer Herstellung

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Allied Chemical Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter:

Ruch, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Ilse, Patentanwalt, 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Winckelhofer, Robert Charles; Weedon, Gene Clyde; Richmond;  
Collingwood, George Howard, Hopewell; Va. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960):  
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

309776117

DR. ILSE RUCH  
PATENTANWALT  
MÜNCHEN 5  
REICHENBACHSTR. 51  
TEL. 263251

1922803

Folio 13662  
R/LÜ

Allied Chemical Corporation, New York, N.Y., USA

Maßhaltige Gegenstände aus Textilfäden und Verfahren zu ihrer  
Herstellung

Mehrkomponentenfäden aus einer kontinuierlichen Phase aus Polyamid und darin dispergierten Mikrofasern aus Polyester sind aus der USA-Patentschrift 3 369 057 bekannt. Diese Fäden wurden ursprünglich für die Herstellung von Garn und Kord von besonderer Festigkeit als Armierung für beispielsweise elastomere Reifen, Förderbänder, Sicherheitsgurte und Schläuche hergestellt. Insbesondere bei ihrer Verwendung in Reifen haben diese Fäden einen höheren Zugmodul als normale Fäden aus dem gleichen Polyamid und unterliegen einem beträchtlich geringeren Festigkeitsverlust beim Härten, so daß damit festere und dauerhaftere Reifen, die in weit geringerem Maße die unerwünschte Ausbildung von Abflachungen bei längerem Stehen aufweisen, erhalten werden.

909886/0967

BAD ORIGINAL

Es ist bekannt, daß die physikalischen Eigenschaften eines Polymer oder eines Gemisches davon durch Zumischen eines anderen Polymer oder eines Zusatzes bzw. durch Verändern der Mengenanteile der Komponenten beträchtlich verändert werden können. Gewöhnlich werden aus solchen Gemischen von Polymeren und bzw. oder Copolymeren homogene Massen hergestellt, die dann in üblicher Weise verpreßt, kalandert usw. werden, wie beispielsweise in der USA-Patentschrift 3 336 173 beschrieben. Gemäß dieser USA-Patentschrift wird ein Polyamid mit einem Polyolefin vermischt, um die Verschweißbarkeit des Letzteren durch Hochfrequenz zu verbessern. Aus der USA-Patentschrift 3 322 854 sind homogene Gemische von Polymeren und bzw. oder Copolykondensationsprodukten bekannt, die eine bessere Verformbarkeit, Knitterfestigkeit und Färbbarkeit als Polyester haben, und aus der USA-Patentschrift 3 359 344 sind Filme aus Polyäthylen, Polypropylen oder Polystyrol bekannt, die durch Einmischen von zerschnittenem Garn aus einem Faden aus einem Polyolefin und einem Material von hohem Molekulargewicht hergestellt werden.

Es wurde nun gefunden, daß Gegenstände aus Fäden, wie sie beispielsweise aus der erwähnten USA-Patentschrift 3 369 057 bekannt sind, durch eine Wärmebehandlung zu Gegenständen guter Maßhaltigkeit, die ihren ursprünglichen Textilcharakter behalten, verarbeitet werden können. Die Mehrkomponentenfäden und die daraus hergestellten Garne können auf eine Erweichungstemperatur erwärmt werden, ohne daß sie zerfließen oder einer Querschnittsahflachung oder Verformung unterliegen, so daß Porosität, Textilcharakter, Färbung, Gefüge usw. des Formkörpers gesteuert werden können. D.h. es wurde gefunden, daß eine absichtlich erzeugte Mikrofaserdispersion während einer solchen Verformung in der Wärme erhalten bleibt. Dabei wurde weiterhin gefunden, daß auch andere Gemische aus

wenigstens zwei Polymeren mit verschiedenen Schmelzpunkten oder Schmelzbereichen, von denen das eine in der Form einzelner Fasern in dem anderen als der kontinuierlichen Phase dispergiert ist, in dieser Weise zu maßhaltigen Gegenständen verarbeitet werden können, wobei jedoch die besten Ergebnisse mit den aus der erwähnten USA-Patentschrift 3 369 057 bekannten Polyamid/Polyester-Gemischen erzielt werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein maßhaltiger Gegenstand aus Textilfäden, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die oder eine beträchtliche Anzahl der Fäden aus einer kontinuierlichen Phase aus einem ersten fadenbildenden Polymer und einem in der Form von Fasern darin dispergierten zweiten Polymer bestehen, das erste Polymer einen niedrigeren Schmelzpunkt als das zweite hat und eine beträchtliche Anzahl der Fäden an ihren Kreuzungspunkten verschmolzen sind, und daß gegebenenfalls noch Fäden aus einem dritten Material, die am Schmelzpunkt des ersten Polymer ihre Faserstruktur behalten, anwesend sind.

Die Gegenstände der Erfindung zeichnen sich dadurch aus, daß die in den Fäden dispergierten Mikrofasern aus einem Polymer mit einem beträchtlich höheren Schmelzpunkt als demjenigen des die kontinuierliche Phase bildenden Polymer bestehen. Die beiden Polymeren sind wegen ihrer physikalischen Eigenschaften und bzw. oder der angewandten Mischtechnik nicht vollständig miteinander mischbar, so daß beim Vermischen zunächst das Polymer mit dem höheren Schmelzpunkt in der Form von Kügelchen anwesend ist und beim Verspinnen und Verstrecken des Gemisches in Mikrofasern übergeführt wird.

Die Schmelzpunkte der beiden Polymeren müssen beträchtlich, beispielsweise um wenigstens  $10^{\circ}\text{C}$  verschieden sein, so daß man

aus einem Web- oder Wirkstoff oder Filz aus solchen Fäden bei oder über dem Schmelzpunkt des einen Polymer jedoch unter dem Schmelzpunkt des anderen Gegenstände einer gewünschten Form formen kann. In oder auf den Fäden können natürlich noch andere Materialien, die die Verformung unter Anwendung von Wärme nicht behindern, beispielsweise Antioxydantien oder andere Stabilisatoren, Verfestigungsmittel, Füllstoffe, die Haftung verbessernde Mittel, fluoreszierende Materialien, Dispersionsmittel und andere, die Polymerisation, das Extrudieren, Verspinnen, Verarbeiten der Fäden zu Web- oder Wirkstoffen oder Filz und das Verformen begünstigende Mittel oder Mittel, die dem Endprodukt gewünschte Eigenschaften verleihen, anwesend sein. Gewünschtenfalls können beispielsweise anorganische Materialien, wie Metallspäne, Glasfasern und Asbestteilchen, in das Gemisch eingebracht werden, um dieses leitfähig zu machen und bzw. oder das erstarrte Material zu verfestigen.

Die Formkörper oder maßhaltigen Gegenstände werden aus Web- oder Wirkstoffen aus den Fäden oder aus Filz oder anderen Materialien aus nicht verwebten Fäden hergestellt.

Die Schmelzpunkte des die kontinuierliche Phase bildenden und des die Fasern bildenden Polymer liegen vorzugsweise um etwa 25°C auseinander. Wenn für die Herstellung der Fäden bzw. der Formkörper ein Polyester/Polyamid-Gemisch verwendet wird, so kann dieses Gemisch 50 bis 80 oder 90 Gewichtsteile Polyamid und 50 bis 10 oder 20 Gewichtsteile Polyester enthalten. Für die Herstellung solcher Mehrkomponentenfäden können aber auch andere thermoplastische Polymere und Copolymere allein oder miteinander vermischt, beispielsweise Polyolefine, Polysulfone, Polyphenylenoxyde, Polycarbonate oder andere Polyamide und Polyester verwendet werden. In jedem Fall muß aber das Polymer mit dem höheren

Schmelzpunkt in dem anderen als der kontinuierlichen Phase dispergiert sein. Mit allen im folgenden aufgeführten Gemischen konnten maßhaltige Gegenstände gemäß der Erfindung hergestellt werden. Verwendbare Polyolefine sind beispielsweise Polyäthylen, Polypropylen, Polybuten-1, Polybuten-2, Polyisobutylen und Polystyrol. Geeignete Polyamide sind außer Polycaprolamid Polyamide aus Hexamethyldiamin und Sebacinsäure, Hexamethyldiamin und Adipinsäure, methanol- und äthanollösliche Polyamidocopolymere und substituierte Polyamide, wie die alkoxysubstituierten Polyamide. Der bevorzugte Polyester ist Polyäthylenterephthalat. Weitere geeignete Polyester sind diejenigen mit hoher Glasübergangstemperatur, wie diejenigen, in denen die wiederkehrende Einheit ein aromatischer Diacylrest ist, der sich von Terephthalsäure, Isophthalsäure, 5-t-Butylisophthalat, einer Naphthalindicarbonsäure, wie Naphthalin-2,6- und -2,7-dicarbonsäure, einer Diphenyldicarbonsäure, einer Diphenylätherdicarbonsäure, einer Diphenylalkyldicarbonsäure, einer Diphenylsulfondicarbonsäure, einer Azodibenzoesäure, einer Pyridindicarbonsäure, einer Chinolindicarbonsäure und analogen aromatischen Dicarbonsäuren, wie einem Sulfonsäureanalogen, ableitet; oder ein Diacylrest, der zwischen den Acylgruppen einen Cyclopentan- oder Cyclohexanring enthält; oder ein solcher Rest, der am Ring mit beispielsweise Alkylgruppen oder Halogen substituiert ist, ist.

In den gemäß der Erfindung zur Herstellung von Formkörpern verwendeten Fasermaterialien, wie Web- und Wirkstoffen, Filzen u.dgl., können neben den oben beschriebenen Mehrkomponentenfäden auch andere natürliche oder synthetische Fäden oder Fasern anwesend sein, durch die dem Endprodukt bestimmte Eigenschaften verliehen werden können oder durch die deren

Herstellung verbilligt wird.

Beispiele für verwendbare Naturfasern sind Tierpelz, Kamlnohenhaar, Wolle, Kammgarn, pflanzliche Fasern, wie Baumwolle, Flachs, Leinen, Hanf, Jute, Kenaf, Ananasfaser, Ramie und Sisal, und mineralische Fasern, wie Asbest, Glasfasern und gesponnenes Glas. Beispiele für modifizierte Naturfasern sind cyanoäthylierte Baumwolle, merzerisierte Baumwolle und nicht-schrumpfende Wolle. Beispiele für geeignete Synthetika sind Vinyon-N (Carbide and Carbon Corporation, hergestellt durch Copolymerisation von Vinylchlorid und Acrylnitril), Saran (Vinylchloridpolymer der Dow Chemical Company), Orlon, Dacron und Teflon. Auch Harnstoffpolymere, Polyacrylnitrite, Polyvinylalkohol usw. sind geeignet. Dieses zusätzlich anwesende Material muß nur den Bedingungen genügen, daß es als Faser oder Faden vorliegen oder zu einem Faden verarbeitbar sein muß und bei der zum Verschmelzen der Mehrkomponentenfäden erforderlichen Temperatur keiner Schädigung unterliegt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung maßhaltiger Gegenstände aus Textilfasern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Web- oder Wirkstoff, Filz o.dgl., der Mehrkomponentenfäden, wie sie oben beschrieben sind, und gegebenenfalls Fäden aus einem dritten Fasermaterial, wie oben beschrieben, enthält, zu der gewünschten Form verformt und auf eine Temperatur nicht unter dem Schmelzpunkt des ersten Polymer, jedoch unter dem Schmelzpunkt des zweiten Polymer erhitzt.

Die Erfindung ist auf vielen Gebieten der Technik, wie der Herstellung von Kleidungsstücken, Ausstattungsgegenständen für Wohnungen, Transportfahrzeugen, Sportartikeln, Filtern usw. anwendbar. Spezielle Beispiele sind Hüte, Helme, Bezüge für Stühle und Autositze, Wandvertäfelungen, Lampenschirme,

knitterfeste Kleidungsstücke, Gewebe mit eingepprägtem Muster, laufmaschinenfeste Strümpfe, Teppichunterlagen, Abdeckungen von Arbeitsgeräten, Siebe, Regen- und Sonnenschirme, Regenkleidung, Hemdkrägen und -manschetten, Korsagen, Schuhe, Slipper u. dgl., Tapeten, Lichtdiffusoren, Falttüren, schalldämmende Wand- und Deckenverkleidungen, Koffer, Golfschlägertaschen, gasdurchlässige Schutzschirme usw.

Ein Beispiel für die Anpassungsfähigkeit und den Wert der Erfindung ist die Herstellung von Schuhoberteilen. Ein Gewebe oder Filz, das ein erfindungsgemäß verwendetes Mehrkomponentengarn enthält, kann zu einem Schuhoberteil verformt werden, wobei die Notwendigkeit der Verwendung und Härtung von Harzen entfällt und gleichzeitig durch die Erhaltung des Gewebecharakters modische Effekte erzielt werden können. Das Gewebe kann auch mit einem Fasermaterial beschichtet oder mit einem Plastisol überzogen werden und muß nicht vollständig aus dem Mehrkomponentengarn bestehen, sondern nur soviel von diesem enthalten, dass durch Verschmelzen dieser Fäden eine gute Maßhaltigkeit des Formkörpers erzielt wird.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

#### Beispiel 1

Aus der aus Beispiel 1 der USA-Patentschrift 3 369 057 bekannten Masse wird ein Mehrkomponentenfaden hergestellt: 30 Teile eines granularen Polyäthylenterephthalatpolymer  $T_g \sim 255^\circ\text{C}$  (thermische Differentialanalyse) und  $\sim 265^\circ\text{C}$  (optisch); Dichte (im amorphen Zustand)  $\sim 1,33 \text{ g/cm}^3$  bei  $23^\circ\text{C}$  und  $\sim 1,38 \text{ g/cm}^3$  in der Form eines verestreckten Fadens; reduzierte Viskosität  $\sim 0,85$ ; Glasübergangstemperatur  $\sim 65^\circ\text{C}$ ; in der Form eines so weit verestreckten Fadens, daß die Reißdehnung nicht mehr als 20% beträgt, hat der Polyester

einen Zugmodul (Elastizitätsmodul) von etwa 70 bis 140 g/den, je nach den angewandten Spinnbedingungen wurden mit 70 Teilen granularem Polycaproatamid /reduzierte Viskosität  $\sim 1,04$ ; Glasübergangstemperatur  $\sim 35^{\circ}\text{C}$ ; Dichte  $\sim 1,14 \text{ g/cm}$  bei  $23^{\circ}\text{C}$ ; ein Teil der Aminogruppen waren mit Sebacinsäure blockiert, so daß der Aminogruppengehalt des Polymer 11 mÄqu/kg betrug; das Polycaproatamid enthielt als Wärmestabilisator 50 ppm Kupfer als Cupriacetat /eine Stunde lang in einem Doppelkegel-Trommelmischer miteinander vermischt. Das Gemisch wurde auf einen Feuchtigkeitsgehalt von nicht über 0,01% getrocknet, dann in einem Schneckenextruder von 8,9 cm Durchmesser, dessen Schnecke mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von etwa 39 Upm rotierte, wobei ein Auslaßdruck von  $211 \text{ kg/cm}^2$  erzeugt wurde, geschmolzen, während es durch eine Atmosphäre von trockenem Stickstoff gegen Feuchtigkeit geschützt wurde. Die Verweilzeit in dem Extruder betrug 3 Minuten.

Das geschmolzene Gemisch hatte eine Schmelzviskosität von etwa 2000 ps bei  $265^{\circ}\text{C}$ . Der Polyester war gleichmäßig in dem Gemisch verteilt und hatte eine mittlere Teilchengröße von etwa  $2 \mu$ , wie durch Abkühlen und Verfestigen einer Probe der Schmelze, Herauslösen der Polyamidkomponente mit Ameisensäure und Überprüfen des verbliebenen Polyesters festgestellt wurde.

Dieses Gemisch wurde durch eine Spanplatte extrudiert, und die erhaltenen Fäden wurden verstreckt und aufgespult. Das erhaltene Garn hatte einen Denierwert von 70 g/9000 m. Zwei Enden dieses Garns wurden zusammengefaßt, so daß ein 140 Denier Garn erhalten wurde. Jedes dieser beiden Garns bestand aus 16 Fäden, so daß das gefachte Garn 32 Fäden enthielt. Dieses Garn wurde in üblicher Weise texturiert oder gekräuselt und zu einem Wirkstoff (Swiss pique circular knit fabric) verarbeitet (Gewicht  $170 \text{ g/m}^2$ , im folgenden als

"Gewebe A") bezeichnet. Der Stoff wurde zu einem Büstenhalterkörbchen verformt. Ein am oberen Ende über einen großen Radius gebogener  $60^{\circ}$  Konus aus rostfreiem Stahl von 10 cm Höhe und 10 cm Basisdurchmesser, an der Spitze über einen großen Radius gebogen, und ein  $60^{\circ}$  Konus aus Pyrexglas von 8,9 cm Höhe und 8,9 cm Basisdurchmesser wurden in einem Luftzugofen erhitzt. Nachdem die Temperatur in dem Ofen 10 Minuten lang den gewünschten Wert angenommen hatte, wurde die Ofentür rasch geöffnet, und das Gewebe wurde rasch über das obere Ende des Metallkonus gehalten. Der Pyrexkonus wurde über das Gewebe gehalten und dann rasch von Hand nach unten über den Metallkonus gestoßen. Dann wurde auf das obere Ende oder den Scheitel des Glaskonus ein 2 kg-Gewicht gestellt. Die optimale Kombination von Festigkeit, Farbe und Griff wird erhalten, wenn die Form mit dem zwischenliegenden Gewebe 30 bis 60 Sekunden bei  $240^{\circ}\text{C}$  gehalten wird. Jedoch werden auch zufriedenstellende Ergebnisse erhalten, wenn die Temperatur über eine andere Zeit in dem Bereich von  $230$  bis  $250^{\circ}\text{C}$  gehalten wird. Das gebildete konische Produkt war ein zäher, fester Artikel, dessen Außenseite Textilcharakter hatte.

Zum Vergleich wurde das obige Verfahren wiederholt mit der Abweichung, daß anstelle des Mehrkomponentengarns ein aus 100% Polycaproamid bestehendes Garn (Wirkstoff B) 210 Denier-14 Fadengarn, untexturiert, aus 100% Polycaproamid in einem Wirkstoff von  $170 \text{ g/m}^2$  (two rib by two rib knitted fabric) (Wirkstoff C) und 210 Denier-14 Fadengarn aus 100% Polyäthylenterephthalat (Wirkstoff D) verwendet wurde.

Die Wirkstoffe B und C konnten nicht in der oben für Wirkstoff A beschriebenen Weise verformt werden. Bei  $230^{\circ}\text{C}$  begannen beide Wirkstoffe innerhalb 60 Sekunden zu schmelzen, bei  $225^{\circ}\text{C}$  innerhalb 60 bis 90 Sekunden und bei  $220^{\circ}\text{C}$  innerhalb 180 Sekunden. Bei  $215^{\circ}\text{C}$  erfolgte keine merkliche Änderung der Steifheit;

Jedoch wurde der Wirkstoff zu einem Konus verformt. Wirkstoff D konnte bei 250°C zu einem maßhaltigen Gegenstand verformt werden; jedoch ist dieses Material sehr viel weniger dauerhaft.

Die Formkörper aus den Wirkstoffen A und D wurden einem mechanischen Abnutzungstest unterworfen, um ihre Dauerhaftigkeit zu bestimmen. Die Formkörper wurden in eine zylindrische Faserplattentrommel (Durchmesser 33 cm, Höhe 48 cm), die am Mittelpunkt der Zylinderhöhe, d.h. an der Mitte ihrer Länge mit einem Motor veränderlicher Geschwindigkeit verbunden war, eingebracht. Dann wurde die Abriebfestigkeit der Formkörper mit verschiedenen mechanischen Mitteln geprüft.

#### Beispiel 2

Kleine hochelastische Gummibälle (jeder 5) und 10 der Formkörper aus Wirkstoff A, die für verschiedene Zeiten zwischen 15 und 180 Sekunden bei 230 bis 250°C verschmolzen waren, wurden 24 Stunden bei einer Trommelumdrehungsgeschwindigkeit von 40 Upm in der Trommel umgewälzt. Bei dieser Behandlung erfolgte keine wahrnehmbare Änderung der Form, der Weichheit oder des Aussehens der Außenfläche des Formkörpers aus Wirkstoff A.

#### Beispiel 3

Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Abweichung, daß die Formkörper aus Wirkstoff D getestet wurden. Die bei 230°C hergestellten Formkörper waren nach 24 Stunden bei 40 Upm der Trommel und unter Anwendung der Gummibälle sehr weich und faltbar. Bei 250°C hergestellte Formkörper wurden weich, behielten aber ihre konische Form, wenn sie auf der Basis des Konus auflagern.

BAD ORIGINAL

Beispiel 4

Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Abweichung, daß statt der Gummibälle drei Abschnitte eines schweren Gummischlauchs (Länge 20,3 cm, Innendurchmesser 0,95 cm, Außendurchmesser 2,22 cm, Gewicht 60 g) verwendet wurden. Die Umwälzdauer betrug 2 Stunden. Für 60 Sekunden oder darüber bei 250°C oder bei 230°C hergestellte Formkörper aus Wirkstoff A wurden durch diese Behandlung nicht angegriffen, während Formkörper aus Wirkstoff A, deren Verformung 30 Sekunden lang bei 230°C erfolgt war, nur etwas weicher wurden.

Beispiel 5

Beispiel 4 wurde wiederholt mit der Abweichung, daß Formkörper aus Wirkstoff D verwendet wurden. Diese Formkörper wurden durch die Einwirkung der Schlauchstücke merklich erweicht. Bei Temperaturen unter 250°C und für eine Zeit von weniger als 60 Sekunden bei 230°C hergestellte Formkörper verlieren die gesamte Formstabilität.

Beispiel 6

Beispiel 4 wurde wiederholt mit der Abweichung, daß die Formkörper nach dem 2-stündigen Umwälzen mit den Schlauchstücken noch mit 6 Kugeln aus rostfreiem Stahl (Durchmesser 1,26 cm) umgewälzt wurden. Auch durch diese Behandlung wurde die Steifheit der Formkörper nicht merklich verringert, nur am Scheitel des Korns erfolgte ein geringfügiger Abrieb oder ein geringfügiges Erweichen.

Beispiel 7

Beispiel 6 wurde wiederholt mit der Abweichung, daß in 90 bis 150 Sekunden bei 250°C hergestellte Formkörper aus Wirkstoff D verwendet wurden. Dabei verloren die Formkörper ihre Steifheit vollkommen.

Beispiel 8

Die mechanische Festigkeit der Formkörper aus Polyamid/Polyester (70:30) ergibt sich aus dem folgenden Versuch. Drei solche Formkörper aus Wirkstoff A wurden unter Anwendung von Verformungszeiten von 10, 15 und 30 Sekunden hergestellt. Je ein solcher Formkörper wurde, während seine Spitze nach oben wies, mit  $7,03 \text{ kg/cm}^2$  (1,2 kg über einen Kreis von 10,2 cm Durchmesser) belastet. Dann wurden die Formkörper durch Anwendung des erforderlichen Druckes von Hand vollständig flachgedrückt. Nach 15 Minuten unter der Belastung wurde das Gewicht entfernt. Alle Formkörper nahmen ihre ursprüngliche Form wieder an. Danach wurden sie 30 Minuten in heißem Wasser von  $71,1$  bis  $76,7^\circ\text{C}$  gehalten und wieder aus dem Wasser genommen. Sie zeigten so gut wie keine Falten und Kniffe.

Aus zwei anderen thermoplastischen Materialien, nämlich Polyäthylen und Polypropylen, im Gewichtsverhältnis 30:70 wurde ein Gemisch hergestellt. Beide Polymere waren von handelsüblicher Reinheit. Das Gemisch wurde bei  $280$  bis  $290^\circ\text{C}$  mittels eines  $2,54$  cm Extruders mit einem Verhältnis Länge: Durchmesser von  $24:1$ , einer 20-Loch-Spinnplatte mit Spinn-düsen von  $0,05 \mu$ , einem  $20^\circ$  Eintrittswinkel und einem Verhältnis Länge: Durchmesser von  $10:1$  versponnen. Die Fäden wurden verstreckt und zur Herstellung eines Gewebes verwendet, das wie oben beschrieben, jedoch bei Temperaturen unter etwa  $180^\circ\text{C}$  verformt wurde.

Auch andere Gemische, beispielsweise die aus den USA-Patentschriften 3 378 055, 3 378 056 und 3 378 602, der britischen Patentschrift 1 097 068, der belgischen Patentschrift 702 813 und der holländischen Patentanmeldung 66,06838 bekannten, können für die Durchführung des Verfahrens der Erfindung verwendet werden.

Für die Verformung der Web- und Wirkstoffe u.dgl. gemäß der Erfindung wurden verschiedene Heizmittel, beispielsweise ein Luftzugofen mit einer Stickstoffspülung, ein statischer Zugofen ohne Stickstoff, geheizte Hohlformen mit passendem Stempel, eine Preßform (ohne Druck) und ein Dampfautoklav ausprobiert. Es zeigte sich, daß die Art des Erhitzens von geringem Einfluß ist. Die Verwendung des Autoklaven hat einen geringen Vorteil insofern, als es zu keiner Verfärbung kommt, weil niedrigere Temperaturen angewandt werden können.

Die für die Verformung anzuwendenden Temperaturen und Zeiten hängen von den Polymeren in den Mehrkomponentengarnen, der Größe, Form und Steifheit des herzustellenden Formkörpers, der Art der Wärmeanwendung und anderen Variablen ab. Allgemein soll einerseits nicht so stark erhitzt werden, daß es zu einem unerwünschten Abbau kommt, und andererseits sollen Intensität, Dauer und Temperatur des Erhitzens derart sein, daß die kontinuierlichen Phasen der Mehrkomponentengarne miteinander verschmelzen, während jedoch jedes Garn oder Gewebe seine Identität behält. Wenn die Mehrkomponentengarne aus Stapelfaser hergestellt werden, werden nicht nur die Garne an den Kreuzungspunkten in dem Gewebe sondern außerdem die einzelnen Fasern zusammengeschmolzen. Wesentlich für die Durchführbarkeit des Verfahrens der Erfindung ist, daß das Verschmelzen erfolgen kann, ohne daß das Material zu fließen beginnt. Aus dieser Forderung ergeben sich die unteren und oberen Grenzen für die Bedingungen des Erhitzens. Die Gewebewischenräume bleiben bei dem oben beschriebenen Verschmelzen praktisch unverändert, da kein Fließen der Polymeren erfolgt.

Eine empirische oder mathematische Formel zur Bestimmung der unteren Grenzen der Erhitzungsbedingungen kann nicht gegeben werden. Ein maßgebendes Kriterium ist das Aussehen

nach dem Erhitzen und insbesondere nach dem Verschmelzen und Entfernen des Polyamids mittels Ameisensäure.

Es wurde nämlich gefunden, daß ein ungewöhnliches Schmelzcharakteristikum in dem von den in dem Polyamid dispergierten Fasern gebildeten Gefüge besteht. Unerwarteterweise werden diese Fasern nämlich aneinander gebunden, obwohl ihre Schmelztemperatur während des Erhitzens nicht erreicht wird. Das Aussehen dieser verschmolzenen Mikrofaserdispersion kann als zuverlässiger Index für den Grad des Verschmelzens ausgewertet werden.

Wie erwähnt, beträgt die optimale Verschmelzungstemperatur für Mehrkomponentenfäden aus einem Polyamid/Polyester-Gemisch im Verhältnis 70:30 etwa 240°C. Die angewandte Zeit hängt natürlich von vielen Faktoren, beispielsweise der Dicke der Fäden oder des Garns, dem Gefüge des Gewebes, beispielsweise ob es ein Wirk- oder Webstoff ist, ob dieser locker oder dicht gearbeitet ist, etc. und natürlich von der Art des gewünschten Formkörpers ab. D.h. die Erhitzungszeit ergibt sich hauptsächlich aus der zu erhitzenden Masse und der angewandten Wärmequelle. Wenn beispielsweise ein Ofen verwendet wird, so kann eine wenigstens teilweise Verschmelzung unter Bildung eines Formkörpers von weichem Griff in einer Zeit von nur 15 bis 20 Sekunden bei 240°C erreicht werden. Es sind Verschmelzungszeiten bis zu 30 Sekunden und darüber bei 250°C für Wirkstoff A ausprobiert worden. Dabei wurde natürlich ein Verschmelzen erzielt, jedoch war die Bruchfestigkeit des mikrofaserigen Polyestergefüges etwas verringert. Nach einem anfänglichen Absinken der Festigkeit des Gefüges bei einem Erhitzen für 30 bis 60 Sekunden auf 240°C nimmt diese Festigkeit allmählich wieder zu, und die Festigkeit eines bei 240°C für 60 Sekunden verschmolzenen Gefüges ist größer als diejenige von Proben, die bei 230°C und 250°C verschmolzen wurden. Ver-

mutlich ist diese Erscheinung auf eine Kristallisation der Polyesterkomponente bei etwa 240°C zurückzuführen.

Somit ist festzustellen, daß die optimalen Verschmelzungsbedingungen, sofern ein praktisch vollständiges Verschmelzen erwünscht ist, für ein 70 Denier-Garn 30 bis 60 Sekunden in einem trockenen Ofen bei 240°C sind, wie sich zeigt, wenn das Polyamid mit Ameisensäure entfernt und festgestellt wird, ob der Polyester ein zusammenhängendes, elastisches und überraschend festes Gefüge gebildet hat.

Die Anwendung von Wärme kann natürlich in der Weise erfolgen, daß nur die eine Seite des Gewebes verschmolzen wird. Beispielsweise kann ein aus 70 Denier-Garn hergestelltes Gewebe, wie der Wirkstoff A, zu einem Formkörper verarbeitet werden, der auf der einen Seite einen sehr angenehmen weichen Griff hat, während er auf der anderen Seite durch Anwendung von Wärme formstabilisiert ist. Auf diese Weise können beispielsweise knitterfreie Gewebe oder Kleidung mit dauerhaften Falten oder Kleidungsstücke mit harter und zäher Außenfläche hergestellt werden. Ein solches selektives Erhitzen kann erfolgen, indem entweder nur die Matritze oder nur der Stempel einer Form erhitzt und das andere Teil gekühlt wird oder für die für das Verschmelzen der anderen Seite erforderliche kurze Zeit unerhitzt bleibt; oder das Gewebe kann über eine geheizte Walze oder eine Anzahl von Walzen, von denen eine auf eine ausreichende Temperatur erhitzt ist, geführt werden. Im letzteren Fall kann auf das Gewebe auch ein Druck ausgeübt werden, der jedoch nicht so groß sein darf, daß das gewebeartige Aussehen des Materials zerstört wird. Die erforderlichen Erhitzungszeiten und -temperaturen ergeben sich natürlich aus der Art der Materialien und dem gewünschten Verschmelzungsgrad.

Das erfindungsgemäße Verschmelzen kann auch nur in einzelnen Teilen eines Gewebes erfolgen, so daß ein Muster erzeugt wird. Dies kann durch Erhitzen mittels eines Gitters oder Platten auf einer oder auf beiden Seiten des Gewebes erfolgen. Damit eine scharf konturierte Musterung erhalten wird, muß das Heizgerät ebenfalls ein scharf konturiertes Muster aufweisen und muß unter ausreichendem Druck, um ein Verschmelzen, durch das gewünschtenfalls auch das gewebeartige Aussehen der im innigen Kontakt damit kommenden Gewebeteile zerstört wird, so daß eine festere und klarere Oberfläche erzielt wird, als sie die nicht-verschmolzenen Flächen besitzen, angewandt werden. Durch ein solches Verschmelzen können den Gewebeteilen verschiedene Färbbarkeiten und verschiedener Griff verliehen werden, wodurch besondere Dekorwirkungen, Konfigurationen und bzw. oder Muster erzielt werden können.

In den Tabellen A und B sind Erhitzungsbedingungen und Eigenschaften der erhaltenen Formkörper für verschiedene Polymerkombinationen zusammengestellt. Tabelle C zeigt Garngefüge und Schmelzbedingungen, und Tabelle D Schmelzbedingungen und Ergebnisse für zwei verschiedene Polyamid/Polyester-Gemische.

Die in den Tabellen angegebenen Eigenschaften sind diejenigen der nach Erhitzen für bestimmte Zeiten auf bestimmte Temperaturen erhaltenen Formkörper. Jeder Einwirkung kann jedoch durch Einbringen eines geeigneten Zusatzes in das Mehrkomponentengemisch entgegengewirkt oder sie kann doch beträchtlich verringert werden. Beispiele für die wichtigsten der oben erwähnten Zusätze sind Irganox 565 zur Verringerung einer Verfärbung und geringen Verbesserung der Festigkeit und Santowhite-Pulver, das die Erhaltung der Festigkeit in manchen Gemischen um etwa 50% verbessert. Sowohl Santowhite-Pulver als auch Irganox 565 verbessern auch die Farbe nach dem Verschmelzen.

T a b e l l e A

Polymergemisch		Denier je Fa- den	Ge- webe	Erhitzungs- bedingungen		Bruch- festig- keit* g/cm Gewebe- breite	Steif- heit **
Polycapro- amid, %	Polyäthy- lentereph- thalat, %			Zeit Sek.	Temp. °C		
85	15	70/16	Wirk- stoff 1x1 Rippe	90	240	1120	-
70	30	70/16	"	90	240	1170 (nicht verschmol- zen)	260 000 700
60	40	70/16	"	90	240	934	-
50	50***	70/16	"	90	240	890	-

\* In Stäbchenrichtung bei Wirkstoffen, Kettrichtung bei Webstoffen.

\*\* Belastung in g, extrapoliert auf 100% Dehnung von dem geraden Anfangsteil der Spannungs/Dehnungs-Kurve.

\*\*\* Eine geringfügige Phaseninversion verringert die Bruchfestigkeit.

Tabelle B

Zusammensetzung, %			Erhitzungsbedingungen		Bruchfestigkeit, g/cm	Steifheit
Polyäthylenterephthalat	Polycaproamid	Polypropylen	Denier je Faden	Zeit Temp. Sek. °C	Gewebebreite	
und 10% Hexamethylendiäminisophthalat-säure-salz						
100	-	-	70/16	Wirkstoff 90 (1x1 Rippe)	240 1000	Schlaff, stoffartig
30	70	-	70/32	34,1 g/m <sup>2</sup> Taft (gewebt)	240 4800	Fest, papierartig
30	70	-	840/136	Leinwandbindung (7,5 p/in) 3 Fäden/cm Kette und Schuss	252 15350	-
30	70	-	840/136	Wirkstoff 75 (2x2 Rippe)	252 35800	1000000
-	25	75	210/14	Wirkstoff 90 (1x1 Rippe)	200 1840	83000
30	-	-	100/20	Wirkstoff 30 (1x1 Rippe)	230 1125	56800
30	70	-	70/16	Verschmelzen nicht allein durch Hitze "Schweizer 120 180 5140 Piqué" rund im Dampf-gewirkt 2 autoklasen 170 g/m ~8,97 kg/cm <sup>2</sup> )	-	1130

909886/0967

Mit den oben beschriebenen Mehrkomponentenfäden aus Polyamid/Polyester im Verhältnis 70/30 wurden drei verschiedene Wirkstoffe unter sonst gleichen Bedingungen verschmolzen, um den Einfluß der Art des Gewebes und der Erhitzungszeit und -temperatur auf die Eigenschaften des Formkörpers zu bestimmen. Wie Tabelle 0 zeigt, ist der Verlust an Elastizität und Festigkeit für alle drei Wirkstoffe bei 30 Sekunden Erhitzen auf 230°C gleich. Nach einer Minute Erhitzungszeit variierte die prozentuale Erhaltung der Festigkeit bei allen drei Geweben zwischen 60 und 70%. Wenn die Erhitzungszeit erhöht wurde, ergab sich keine klare Zu- oder Abnahme der Festigkeit. Die Variationen der Erhaltung der Festigkeit können auf Unterschiede der Spannung des Gewebes bei seiner Befestigung in dem Haltering vor dem Erhitzen zurückgeführt werden. Bei allen Versuchen, bei denen flache Gewebe verschmolzen wurden, wurde die Länge konstant gehalten, um ein Schrumpfen zu verhindern.

Ein quantitativer Vergleich der Steifheit der verschiedenen Wirkstoffe war unmöglich, weil sie durch das Verschmelzen unmeßbar steifer als das Ausgangsmaterial geworden waren. Obwohl das Aussehen des verschmolzenen Gefüges dasjenige eines Wirkstoffes ist, gleicht er hinsichtlich seiner Starrheit eher einer festen Preßplatte vergleichbarer Dicke. Er war zu steif für einen normalen Gewebesteifheitstest (beispielsweise "inclined plane" oder "heart-loop"). Da auch eine Querschnittsfläche des Gewebes kaum bestimmbar ist, konnten aus den Spannungs/Dehnungs-Kurven keine technischen Steifheitswerte, wie Zugmodul, abgelesen werden.

Alle Wirkstoffe verloren durch das Verschmelzen ihren weichen schmiegsamen Charakter. Mit Ausnahme derjenigen, die nur sehr kurzzeitig, d.h. weniger als 90 Sekunden, erhitzt waren, fühlten sich alle glatt und hart an. Die Erhitzungsbedingungen können dem Verwendungszweck des Endproduktes angepaßt werden, so daß

die gewünschte Kombination von Steifheit und Glätte erzielt wird.

Als optimal erwies sich ein Temperaturbereich von 230 bis 250°C bei einer Erhitzungszeit von weniger als 3 Minuten.

BAD ORIGINAL

92

T a b e l l e D

Erhitzungs- bedingungen		65/15 Nylon-Polyester			70/30 Nylon-Polyester		
Zeit, Sek.	Temp. °C	Bruch- festig- keit, kg*	Erhal- tung d. Bruch- festig- keit, %	Dehnung, %	Bruch- festig- keit, kg*	Erhal- tung d. Bruch- festig- keit, %	Dehnung, %
Ver- gleich	Zim- mer- tem- pera- tur	14,00	-	153	10,77	-	112
30	230	6,72	48	39	9,76	89	92
60		6,76	48	40	6,90	64	30
90		5,70	41	30	6,70	62	27
120		7,02	50	38	7,17	67	34
30	240	7,09	51	58	6,92	64	42
60		7,08	51	51	6,79	63	32
90		6,61	47	39	7,34	68	41
120		6,12	44	41	7,59	71	41
180		4,42	32	20	8,03	75	37
240		5,69	48	29	7,58	70	49
30	250	4,62	33	43	6,47	60	47
60		5,11	37	49	6,66	62	46
90		5,24	37	28	5,33	51	38
150		4,24	30	24	6,58	61	32

\* Nur Arbeitsrichtung der Wirkmaschine; Breite der Probe 1,27 cm

- 22 -

BAD ORIGINAL

909886/0967

Beim Verschmelzen an der unteren Grenze der Temperatur, d.h.  $230^{\circ}\text{C}$ , erfolgte ein Absinken der o-Chlorphenolviskosität. Beim Verschmelzen bei  $240/250^{\circ}\text{C}$  wurde das Gemisch jedoch unlöslich in o-Chlorphenol. Das anfängliche Absinken der Viskosität in o-Chlorphenol entsprach der Erwartung, da das Gewebe vor dem Verschmelzen nicht getrocknet worden war; d.h. das Absinken der Viskosität ist einer Hydrolyse der Komponenten des Mehrkomponentengarns zuzuschreiben. Die Unlöslichkeit des Gemisches nach Erhitzen auf die höheren Temperaturen war jedoch unerwartet.

Es wurde auch gefunden, daß nicht das gesamte Gemisch, sondern nur das Polyäthylenterephthalat unlöslich war. Die aus Polyamid bestehende kontinuierliche Phase konnte leicht auch nach einem Verschmelzen für 5 Minuten bei  $250^{\circ}\text{C}$  gelöst werden. Dagegen konnte das nach Entfernen des Polyamids verbleibende Mikrofasergefüge aus Polyäthylenterephthalat nicht in o-Chlorphenol gelöst werden. Diese Unlöslichkeit ist offensichtlich das Ergebnis einer unerwarteten Kristallisation des Polyäthylenterephthalats während des Verschmelzens.

Die Kristallisation des Polyäthylenterephthalats ergibt auch eine ungewöhnliche Festigkeitserhaltung bei  $240^{\circ}\text{C}$ . Nach 90 Sekunden erfolgt eine beträchtliche Zunahme der Festigkeitserhaltung des Gewebes mit zunehmender Erhitzungszeit. Dieser Effekt wurde sowohl bei Wirkstoffen mit Einzelrippen als auch solchen mit Doppelrippen bemerkt. Offensichtlich sind die Bedingungen für die Kristallisation des Polyäthylenterephthalats bei  $240^{\circ}\text{C}$  besonders günstig.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Ausführungsform der Erfindung, bei der aus Geweben aus den erfindungsgemäß verwendeten Mehrkomponentenfäden maßhaltige Formkörper hergestellt werden.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**